

Denitration device for exhaust gases of internal combustion motors.

Publication number: EP0577853 (A1)

Publication date: 1994-01-12

Inventor(s): RAMSTETTER ASBJOERN DR [DE]; SCHMELZ HELMUT DR [DE]; NEUFERT RONALD DR [DE] +

Applicant(s): SIEMENS AG [DE] +

Classification:

- **international:** B01D53/94; F01N3/20; B01D53/94; F01N3/20; (IPC1-7): B01D53/36; F01N3/20

- **European:** B01D53/94F2D; F01N3/20E

Application number: EP19920107824 19920508

Priority number(s): EP19920107824 19920508

Also published as:

EP0577853 (B1)

ES2071372 (T3)

AT122261 (T)

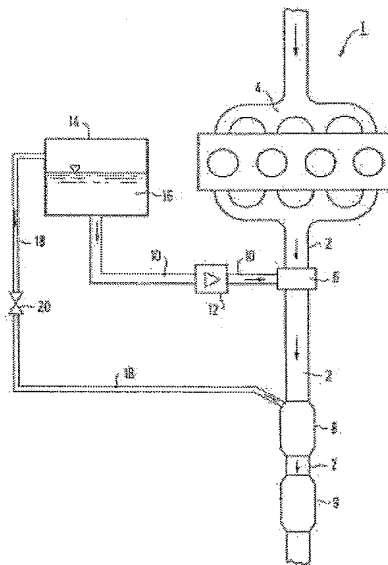
Cited documents:

DE3830045 (A1)

JP31024909 (A)

Abstract of EP 0577853 (A1)

Conventional devices for the denitration of the exhaust gases of an internal combustion engine (4) which operate according to the principle of the selective catalytic reduction provide a reservoir (14), carried along in the vehicle, for, for example, an aqueous urea solution (16). The ammonia forming in the reservoir during heating of the aqueous urea solution is conventionally discharged to the surroundings for the pressure relief of the reservoir. This liberation of the ammonia is disadvantageous since ammonia is toxic and, even in low concentrations, represents odour pollution for people. For this, according to the invention it is proposed to connect to the reservoir a pressure-relief line (18) via which excess ammonia can be fed to the DeNOx catalyst (8) and is joined to the catalytic material. The invention can be installed in principle in any device for denitration of the exhaust gases of an internal combustion engine.



Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 577 853 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **92107824.2**

51 Int. Cl.⁵: **B01D 53/36, F01N 3/20**

22 Anmeldetag: **08.05.92**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.01.94 Patentblatt 94/02

84 Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU MC
NL PT SE**

71 Anmelder: **SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT**
Wittelsbacherplatz 2
D-80333 München(DE)

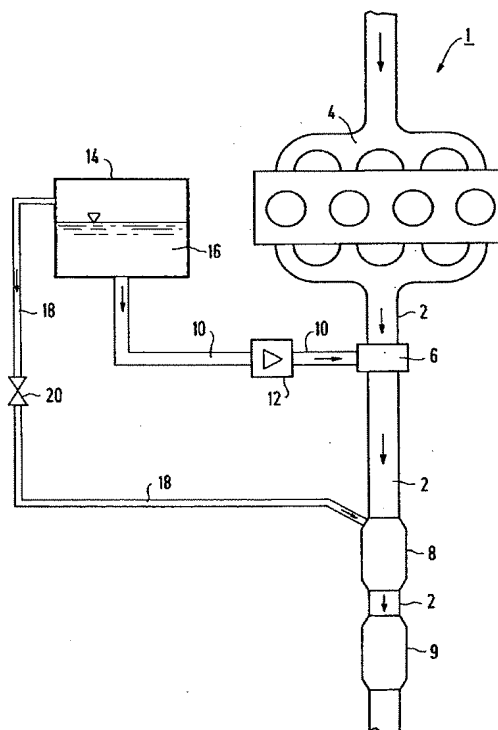
72 Erfinder: **Ramstetter, Asbjörn, Dr.**
Rübezahlstrasse 14
W-8000 München 83(DE)
Erfinder: **Schmelz, Helmut, Dr.**
Rudolf Siede 14
W-8210 Prien(DE)
Erfinder: **Neufert, Ronald, Dr.**
Rudolf-Diesel-Strasse 7
W-8620 Lichtenfels(DE)

54 **Einrichtung zur Entstickung von Abgas eines Verbrennungsmotors.**

57 Herkömmliche Einrichtungen zur Entstickung der Abgase eines Verbrennungsmotors (4), die nach dem Prinzip der selektiven katalytischen Reduktion arbeiten, sehen einen im Fahrzeug mitgeführten Vorratsbehälter (14) für beispielsweise eine wässrige Harnstofflösung (16) vor. Das sich bei der Erwärmung der wässrigen Harnstofflösung im Vorratsbehälter bildende Ammoniak wird üblicherweise zur Druckentlastung des Vorratsbehälters an die Umgebung abgegeben. Diese Freisetzung des Ammoniaks ist nachteilig, da Ammoniak giftig ist und selbst in geringen Konzentrationen eine Geruchsbelästigung für den Menschen darstellt.

Hierzu ist erfindungsgemäß vorgesehen, an den Vorratsbehälter eine Druckentlastungsleitung (18) anzuschließen, über die überschüssiges Ammoniak dem DeNO_x-Katalysator (8) zuführbar ist und an dem katalytischen Material gebunden wird.

Die Erfindung kann prinzipiell in jede Einrichtung zur Entstickung der Abgase eines Verbrennungsmotors eingebaut werden.



EP 0 577 853 A1

Die Erfindung bezieht sich auf eine Einrichtung zur Entstickung von Abgas eines Verbrennungsmotors, insbesondere eines Dieselmotors, mit einer Abgasleitung, einem an der Abgasleitung angeschlossenen DeNO_x-Katalysator, einem Vorratsbehälter für ein zumindest teilweise in Ammoniak umwandelbares Reduktionsmittel, einem dem DeNO_x-Katalysator vorgeschalteten Ammoniakgenerator und einer Einrichtung zur Einbringung des Reduktionsmittels in das dem DeNO_x-Katalysator zuströmenden Abgas.

Zur Entstickung von Abgas eines Verbrennungsmotors, insbesondere eines Dieselmotors, sind Einrichtungen und Verfahren bekannt, die die Stickoxide analog zu dem in Kraftwerken bewährten Verfahren der selektiven katalytischen Reduktion (SCR) mit Ammoniak als Reduktionsmittel an sogenannten DeNO_x-Katalysatoren zu Stickstoff reduzieren (DE 36 15 021, EP 0 277 765).

Ammoniak sollte jedoch aufgrund seiner Giftigkeit nicht im Fahrzeug mitgeführt werden, sondern sollte im Fahrzeug selbst aus einer ungiftigen Vorläufer-Substanz in kleinen, ausschließlich zum augenblicklichen Verbrauch im DeNO_x-Katalysator bestimmte Mengen erzeugt werden. Die ungiftige Vorläufer-Substanz sollte hierbei unter Lagerbedingungen im Fahrzeug einen sehr geringen Dampfdruck entwickeln, so daß bei Unfällen oder bei Hitze (Stau) keine Gefahr einer Ammoniak-Geruchsbelästigung besteht. Eine geeignete Substanz ist Harnstoff, der in einem Vorratsbehälter in Form einer wäßrigen Lösung im Fahrzeug mitgeführt werden kann.

Aus der wäßrigen Harnstofflösung entsteht durch Hydrolyse der zur SCR-Reaktion benötigte Ammoniak. Die Hydrolyse kann durch direktes Einspritzen einer wäßrigen Harnstofflösung in das heiße Abgas (DE 38 30 045) oder durch die Kontaktierung der wäßrigen Harnstofflösung mit einem Hydrolysekatalysator erfolgen. Als weitere ungiftige Vorläufer-Substanzen, die als Ammoniakspeicher dienen können, eignen sich auch diverse Ammoniumverbindungen.

Bei hohen Temperaturen, zum Beispiel bei Abstellen des Fahrzeugs in der Sonne oder in heißen Regionen, kann es zur Überhitzung des zumindest teilweise in Ammoniak umwandelbaren Reduktionsmittels kommen. Aufgrund des mit steigender Temperatur zunehmenden Zersetzungsdampfdrucks für zum Beispiel eine wäßrige Harnstofflösung muß das gebildete Ammoniak zur Druckentlastung des Vorratsbehälters entweichen können, ohne daß es zu einer Geruchsbelästigung durch Ammoniak kommt.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine Einrichtung anzugeben, die für eine Druckentlastung im Vorratsbehälter sorgt, ohne daß es zu einer Geruchsbelästigung durch Ammoniak

kommt.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß eine Druckentlastungsleitung an den Vorratsbehälter für ein zumindest teilweise in Ammoniak umwandelbares Reduktionsmittel angeschlossen ist, über die überschüssiges Reduktionsmittel dem DeNO_x-Katalysator zuführbar ist. Auf diese Weise wird eine unzulässige Druckexkursion im Vorratsbehälter vermieden. Darüber hinaus wird die hohe Adsorptionskapazität üblicher DeNO_x-Katalysatoren genutzt, um den überschüssigen Ammoniak zu binden und so zu vermeiden, daß das Ammoniak an die Umgebungsluft gelangt. Der im DeNO_x-Katalysator aufgenommene Ammoniak wird - etwa nach der Wiederinbetriebnahme des Verbrennungsmotors - bei Erreichen der im Katalysator zur katalytischen Umsetzung notwendigen Temperatur mit den Stickoxiden katalytisch umgesetzt.

Es erweist sich als vorteilhaft, als zumindest teilweise in Ammoniak umwandelbares Reduktionsmittel eine wäßrige Harnstofflösung zu verwenden, die etwa 20 bis 60 %ig ist. Hierdurch kann einerseits mit dem Einspritzen kleiner Harnstoffmengen der zur katalytischen Umsetzung der Stickoxide benötigte Ammoniak bereitgestellt werden. Andererseits ist der Zersetzungsdampfdruck dieser wäßrigen Lösung niedrig genug, so daß nicht ständig überschüssiges Ammoniak dem DeNO_x-Katalysator zugeführt werden muß.

In vorteilhafter Ausgestaltung der Erfindung enthält die Druckentlastungsleitung ein Überdruckventil. Hierdurch läßt sich die von dem DeNO_x-Katalysator aufzunehmende Menge überschüssiges Ammoniak im Rahmen der Druckfestigkeit des Vorratsbehälters begrenzen.

Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung wird anhand der Zeichnung näher erläutert. Dabei zeigt: Die Figur eine schematische Darstellung einer Einrichtung zur Entstickung von Abgas eines Verbrennungsmotors, hier eines Dieselmotors, mit einer erfindungsgemäßen Druckentlastungsleitung.

An der in der Figur schematisch dargestellten Abgasleitung 2 eines Dieselmotors 4 ist eine Einrichtung 1 zur Entstickung der Abgase angeschlossen. Diese umfaßt einen Ammoniakgenerator 6, einen DeNO_x-Katalysator 8 und einen Oxidationskatalysator 9. An den Ammoniakgenerator 6 ist eine Reduktionsmittelzuführungsleitung 10 angeschlossen, die den Ammoniakgenerator 6 über eine Reduktionsmittelzuführung 12 mit einem Vorratsbehälter 14 verbindet. Im Vorratsbehälter 14 befindet sich eine wäßrige Harnstofflösung 16. Im oberen Teil des Vorratsbehälters 14 ist eine Druckentlastungsleitung 18 angeschlossen, die über ein Überdruckventil 20 in den Eingang des DeNO_x-Katalysators 8 mündet.

Beim Betrieb des Dieselmotors 4 wird das zur katalytischen Umsetzung der Stickoxide im Abgas

erforderliche Ammoniak mittels der Reduktionsmittelzuführung 12 - im vorliegenden Fall eine Einspritzvorrichtung - in Form der wäßrigen Harnstofflösung 16 in den durch die Abgase auf Betriebstemperatur aufgeheizten (ca. 200 bis 600 °C) Ammoniakgenerator 6 eingedüst. Bei diesen Temperaturen zersetzt sich die Harnstofflösung an den heißen Oberflächen des Ammoniakgenerators 6 in Ammoniak und Wasser. Das im Ammoniakgenerator 6 gebildete Ammoniak wird anschließend mit den im Abgas befindlichen Stickoxiden in dem DeNO_x-Katalysator 8 zu Stickstoff und Wasser katalytisch umgesetzt.

Kommt es zu einer Erwärmung der im Ausführungsbeispiel 20 bis 60 %igen wäßrigen Harnstofflösung 16 im Vorratsbehälter 14, steigt durch diese Erwärmung der Zersetzungsdampfdruck der Harnstofflösung, wodurch sich ein Überdruck im Vorratsbehälter 14 durch das sich bildende Ammoniak aufbaut. Erreicht dieser Überdruck im Ausführungsbeispiel einen Druck von 1000 hPa, öffnet sich das in die Druckentlastungsleitung 18 eingebaute Überdruckventil 20. Das überschüssige Ammoniak strömt dann aus dem Vorratsbehälter 14 über die Druckentlastungsleitung 18 in den Eingang des DeNO_x-Katalysators 8, bis der Druck am Überdruckventil 20 wieder unter 1000 hPa abgesunken ist. Das in den DeNO_x-Katalysator 8 geleitete Ammoniak wird an dem katalytischen Material gebunden. Der im Ausführungsbeispiel verwendete 50 l DeNO_x-Katalysator 8 eignet sich zur Aufnahme von ca. 100 g Ammoniak, entsprechend einem Volumen von etwa 130 Normlitern gasförmigen Ammoniaks. Die im DeNO_x-Katalysator 8 aufgenommene Ammoniakmenge wird auf diese Weise nicht direkt an die Umgebungsluft abgegeben.

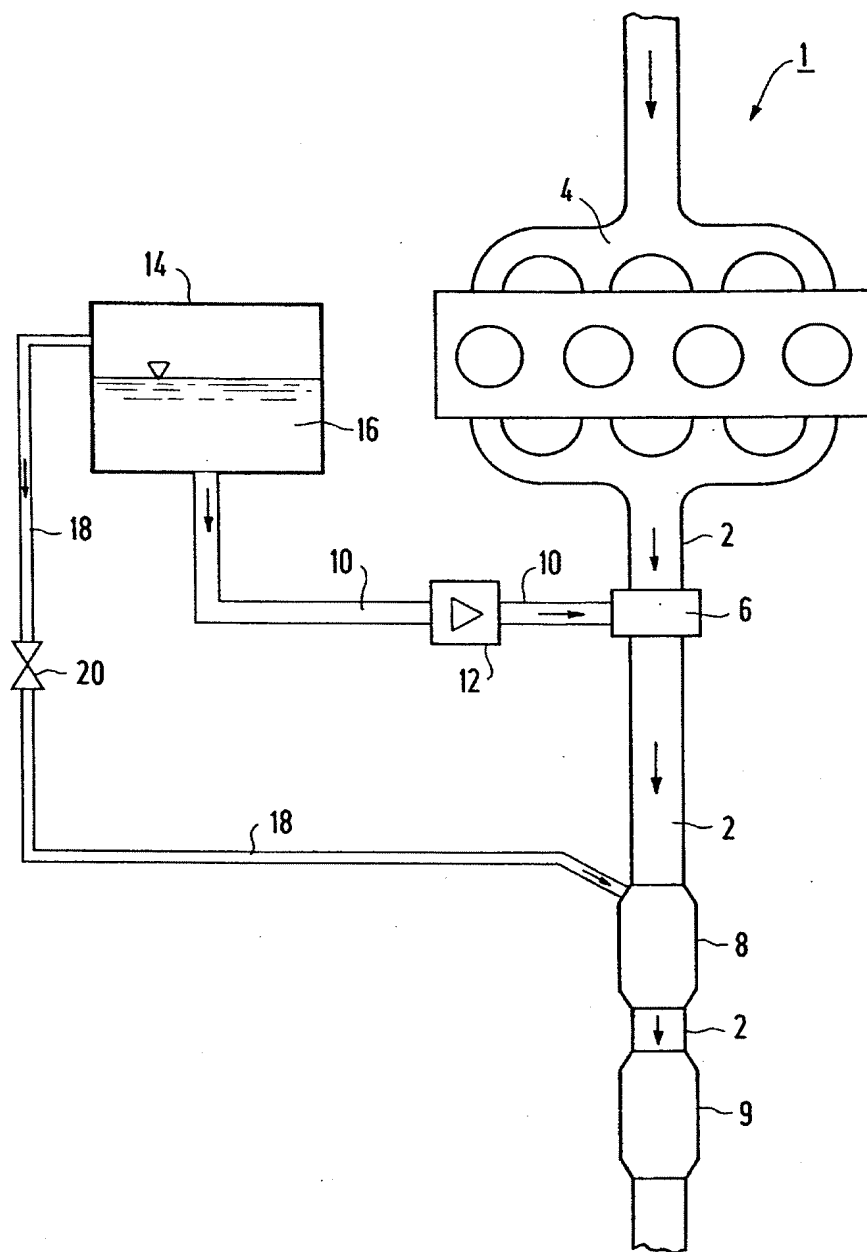
Das im DeNO_x-Katalysator 8 aufgenommene Ammoniak wird anschließend mit den Stickoxiden des Abgases katalytisch zu Stickstoff und Wasser umgesetzt, wenn der DeNO_x-Katalysator 8 die zur katalytischen Umsetzung hinreichend hohe Temperatur oberhalb 250 °C erreicht. Erst wenn der im DeNO_x-Katalysator 8 aufgenommene Ammoniak wieder durch die katalytische Reaktion vollständig verbraucht ist, wird wieder gezielt Ammoniak in Form der flüssigen Harnstofflösung 16 in den Ammoniakgenerator 6 der Abgasleitung 2 zudosiert.

Zum Schutz vor direkter Sonnenbestrahlung ist der Vorratsbehälter 14 für die wäßrige Harnstofflösung 16 im Inneren eines Kraftfahrzeuges eingebaut und kann beispielsweise mit dem Kraftstoffbehälter kombiniert werden. Es ist außerdem sinnvoll, die gesamte Einrichtung zur Entstickung von Abgas des Verbrennungsmotors, hier des Dieselmotors 4, bestehend aus dem Vorratsbehälter 14, der Reduktionsmittelzuführungsleitung 10, der Reduktionsmittelzuführung 12, dem Ammoniakgenerator 6, der Druckentlastungsleitung 18, dem Überdruckventil

20 und dem DeNO_x-Katalysator 8, in einer räumlichen Einheit zwischen einem Krümmer und einem Schalldämpfer im Kraftfahrzeug zu installieren.

5 Patentansprüche

1. Einrichtung zur Entstickung der Abgase eines Verbrennungsmotors, insbesondere eines Dieselmotors, mit einer Abgasleitung (2), einem an der Abgasleitung angeschlossenen DeNO_x-Katalysator (6), einem Vorratsbehälter (14) für ein zumindest teilweise in Ammoniak umwandelbares Reduktionsmittel (16), einem dem DeNO_x-Katalysator (8) vorgeschalteten Ammoniakgenerator (6) und einer Einrichtung (12) zur Einbringung des Reduktionsmittels in das dem DeNO_x-Katalysator (8) zuströmende Abgas, **dadurch gekennzeichnet**, daß an den Vorratsbehälter (14) eine Druckentlastungsleitung (18) angeschlossen ist, über die überschüssiges Reduktionsmittel dem DeNO_x-Katalysator (8) zuführbar ist.
2. Einrichtung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das zumindest teilweise in Ammoniak umwandelbare Reduktionsmittel eine wäßrige Harnstofflösung (16) ist.
3. Einrichtung nach Anspruch 2, **gekennzeichnet durch** eine 20 bis 60 %ige wäßrige Harnstofflösung (16).
4. Einrichtung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das in Ammoniak umwandelbare Reduktionsmittel Ammoniakwasser ist.
5. Einrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Druckentlastungsleitung (18) ein Überdruckventil (20) enthält.
6. Einrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Druckentlastungsleitung (18) an den Eingang des DeNO_x-Katalysators (8) angeschlossen ist.
7. Einrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß dem DeNO_x-Katalysator (8) ein Oxidationskatalysator (9) für überschüssiges Ammoniak nachgeschaltet ist.





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 10 7824

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
D, A	DE-A-3 830 045 (BAYER AG) * das ganze Dokument * ---	1,2,7	B01D53/36 F01N3/20
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 15, no. 329 (M-1149)(4857) 21. August 1991 & JP-A-31 24 909 (MITSUBISHI MOTORS CORP.) 28. Mai 1991 * Zusammenfassung * -----	1,5-7	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			B01D F01N
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 08 DEZEMBER 1992	Prüfer CUBAS ALCARAZ J.L.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	